

d 13

13. 61-142744, Jun. 30, 1986, ETCHING GAS AND ETCHING METHOD USING SAID GAS  
SHINGO KADOMURA, H01L 21\*302; C23F 1\*00

=> d ab 13

17 JUN 93 12:55:37

U.S. Patent & Trademark Office

P017

61-142744

L29: 13 of 18

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a high selecting ratio, by using a gas, in which CO.sub.2 is excessively mixed in a gas having a small ratio of fluorine and carbon as an etching gas when silicon nitride and the like on SiO.sub.2 are etched.

CONSTITUTION: As a gas having a small ratio of F/C, e.g., CH.sub.2F.sub.2 is used. CF.sub.2 is mixed to said gas at a flow rate ratio of 30.approx.70%. Thus an etching gas is obtained. Said etching gas can be effectively used in etching silicon nitride on SiO.sub.2 selectively. CO.sub.2 is excessively mixed to the gas having the small F/C ratio, and F\* is removed as COF. Yield of CF.sup.+.sub.3 due to  
17 JUN 93 12:55:47 U.S. Patent & Trademark Office P018

61-142744

L29: 13 of 18

recombination of F\* is suppressed. Then the etching speed of SiO.sub.2, which is readily etched by CF.sup.+.sub.3, is decreased. Meanwhile, etching of Si.sub.3N.sub.4 is sufficiently progressed by ions and radical other than CF.sup.+.sub.3. Therefore, the selection ratio of Si.sub.3N.sub.4/SiO.sub.2 is increased, and the selective etching is effectively achieved.

=>

## ⑪ 公開特許公報(A)

昭61-142744

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)6月30日

H 01 L 21/302  
G 23 F 1/00F-8223-5F  
6793-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

⑮ 特 願 昭59-265577

⑯ 出 願 昭59(1984)12月17日

⑰ 発 明 者 門 村 新 吾 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

⑱ 出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑲ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

## 明 細 書

## 1 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

## 2 発明の詳細な説明

1. 炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッチングガスであって、炭素/フッ素比の小さいガスに、 $CO_2$ を適量に混合したものである、エッチングガス。

2.  $CF_4$ に $CO_2$ を流量比30~70%混合したものである特許請求の範囲第1項記載のエッチングガス。

3.  $SiO_2$ 上の $Si_3N_4$ を選択的にエッチングする場合に、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッチングガスを用い、該エッチングガスとして炭素/フッ素比の小さいガスに $CO_2$ を適量に混合したものを用いることを特徴とするエッチング方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエッチングガス及び該エッチングガス

を使用したエッチング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

(従来の技術)

従来のこの種の技術にあつては、例えば半導体の製造過程で $SiO_2$ 膜上の $Si_3N_4$ 膜をドライエッチングする場合、 $CF_4$ に $O_2$ を混合したガス、あるいは $CF_4$ に $O_2$ 及び $Ar$ を混合したガスなどをエッチングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アノードカップリング方式のプラズマエッチャーや、放電室分離型のCDE等の装置により、エッチングが実用化されている。

これらの装置を用いると、 $Si_3N_4$ 膜を下の $SiO_2$ 膜とある程度の選択比(約5程度)をもってエッチングすることが可能である。しかし、エッチング装置に起因する反応メカニズム、特に $CF_4$ が解離して生ずるイオンが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッチングはいずれも等方性エッチングであり、Solotexエッチングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずる。と

ところが、最近の半導体素子の微細化に伴って、 $Si_3N_4$ 膜に対して上記のような等方性エッチングでは、要求を満たすことができなくなっている。よって、RIEによる、マスクの寸法どおりの異方性エッチングが必要不可欠となつてきている。ところが $Si_3N_4$ 膜をRIEによりエッチングする場合でも、従来は、 $SiO_2$ 膜に対するのと同じエッチングガスを使用してのエッチングしかできなかった。従って、下地の $SiO_2$ 膜との間に選択性をもたせることは困難であった。

例えば、 $SiO_2$ のRIEに用いる $SiO_2$ 用エッチングガスとして、 $CHF_3$  40 SCCMに、 $O_2$ を7 SCCM添加したガスがあるが、これを用いて0.06 Torr 400W(0.20W/cm<sup>2</sup>)の条件でエッチングを行うと、エッチング速度は $Si_3N_4$ に対しては980Å/min.、 $SiO_2$ に対しては510Å/min.で、それ程の差は出ない。エッチングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比はわずかに1.9である。これでは、下地 $SiO_2$ との選択性を要求されるプロセスには、制御性を考慮すると使用不可能で

ある。例えば、薄いパッド $SiO_2$ 上の選択酸化マスク用 $Si_3N_4$ のエッチング等の場合には、使用できない。

ところで最近、 $Si_3N_4$ と $SiO_2$ との間に高選択比を得ることが可能なエッチングガスが発見され、上記問題を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32( $CF_3CF_2$ )を用いたエッチングガスである(International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective  $Si_3N_4$  Dry Etching" 参照)。

しかし、このエッチングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。即ちこのガスを選択比が高い条件で用いると、エッチング後の表面に除去しにくい重合膜が生成したり、エッチング遅延が発生したりする。従ってこのエッチングガスを実用に供するのは未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2図は、 $CF_3CF_2$ をエッチングガスとした場合の、 $Si_3N_4$ と $SiO_2$ のエッチング速度の $CF_3CF_2$ 流量依存性を調べたグラフである。第2図から明らかなよ

うに、 $CF_3CF_2$ ガスの流量(グラフの横軸)の増加とともに、 $SiO_2$ のエッチング速度は急激に低下し、 $CF_3CF_2$ 流量30SCCM(但しこのグラフのデータはいずれもRFパワー350W、RFパワー密度0.28W/cm<sup>2</sup>、圧力5Pa)のときに、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比は約30にも達する。このように、条件によっては $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比を高くすることができる。なお図中Ⅱは $Si_3N_4$ のエッチング速度である。エッチング装置は平行平板型RIE、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかし $CF_3CF_2$ は、従来 $Si_3N_4$ のエッチングに使用されていた $CF_4$ や $CHF_3$ に比べ、C/F比が小さく、かつⅡが分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F系重合膜を生成し易い。特に、上記した如き高選択比が得られる条件では、エッチング後の表面に重合膜がデブリットし、これが何らかの後処理を施しても取り除けなかったり、またこの重合膜の増殖が原因と思われるエッチング遅延がエッチング後基盤表面に発生したりする。かつ、

エッチャーのチェンバー内への上記のような重合物の増殖も激しく、再現性のある安定したエッチングが行えないという問題がある。

このように、 $CF_3CF_2$ を使用する場合、このガス単独で実用的なRIEを行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中に $O_2$ または $CO_2$ 等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中において、添加されたガスにより酸素ラジカルが発生し、これがカーボンを $CO$ や $CO_2$ として除去するため、プラズマ中のC/F比が大きくなり、ポリマーのディポジションを防止し得るというものである。またこれによりエッチング速度も速くなるが、 $SiO_2$ 上の $Si_3N_4$ のエッチングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって阻止されていた下地のエッチング速度も高くなり、選択比がとれなくなるという問題が生じる。この効果が $O_2$ ほど顕著ではない $CO_2$ を添加しても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

## (発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決べくなされたもので、その目的は $SiO_2$ 上の $Si_3N_4$ などをエッチングする場合でもその選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の問題のないエッチングガスを提供すること、及びこのようなエッチングガスの有効な使用方法を提供することにある。

## (発明の構成及び作用)

本発明のエッチングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有し、かつこれは、C/F比の小さいガスに、 $CO_2$ を過剰に混合して成るものである。

ここで、C/F比の小さいガスとは、 $CF_4$ や $CHF_3$ の如くカーボンリッチになってC/F比が大きくなるものに対し、例えば $CF_4$ や $CHF_3$ の如くC/F比の小さいものを称する。また、 $CO_2$ を過剰に混合するというのは、従来のポリマー生成抑制のために少量の $CO_2$ を加えるのに対し、 $F^*$ を $COF^*$ として除去することにより、 $F^*$ の再結合による $CF_x^*$ ( $SiO_2$

本発明における $CO_2$ の大量添加は、従来から知られている $CO_2$ 添加とは技術的に全く異質のものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られている $O_2$ や $CO_2$ の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッチング物のエッチング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Siやポリ-Siのエッチングに用いられる $CF_4/O_2$ 系では、 $O_2$ を5%程度添加することにより、Si表面に降りつもるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、C/F比が大きくなるためSiやポリ-Siのエッチング速度が上昇する。一方、 $SiO_2$  RIEで $CHF_3 + CO_2$ の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎたいが、 $O_2$ の添加ではカーボンが捕捉されすぎて下地のSiとの選択比がとれなくなってしまうので、 $O_2$ ほど顕著な効果は無い $CO_2$ を微量(多くとも10%以下)添加する試みである。

このように、従来のガス系における $CO_2$ 添加と本発明で $CO_2$ の過剰添加とはその技術的意味

エッチャントとして作用する)の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様においては、C/F比の小さいガスとして $CF_4$ を用い、これに $CO_2$ を流量比で30~70%混合して、エッチングガスを得る。

上記した本発明のエッチングガスは、 $SiO_2$ 上 $Si_3N_4$ を選択的にエッチングする場合に、有効に使用できる。

即ち、C/F比の小さいガスに $CO_2$ を過剰に混合して、 $F^*$ を $COF^*$ として除去することにより $F^*$ の再結合による $CF_x^*$ の発生を抑えるようにすると、 $CF_x^*$ によりエッチングされない $SiO_2$ のエッチング速度は低下するが、一方 $Si_3N_4$ は、 $CF_x^*$ 以外のイオン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、 $Si_3N_4/SiO_2$ の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

を異にする。かつそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如く $CO_2$ を大量に添加しても、C/F比の小さいガス例例えば $CF_4$ に添加した時のような効果は期待できない。というのは、C/F比の小さい $CF_4$ ガスはプラズマ中での再結合によってしか $SiO_2$ のエッチャントである $CF_x^*$ を生成しないが、 $CF_4$ や $CHF_3$ はこの解離の大部分が $CF_x^*$ となるため、 $CO_2$ がフリーの $F^*$ を捕捉して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこの $CO_2$ の大量添加の効果があるのは、C/F比の小さいガス( $CF_4$ 、 $CHF_3$ 等)についてということになる。

上述の通り、本発明における $CO_2$ の混合は従来技術とは全く意味が異なり、考え方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

## (発明の実施例)

以下、本発明の一例実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を例証するものではあるが、当然のことながらこれにより本発明は

限定されない。

本実施例は、C/F 比の小さいガスとして  $\text{CH}_3\text{F}$  を用い、これに  $\text{CO}$  をその流量を変えて混合して、これらをエッチングガスとした場合の  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のエッチングレートの変化を確認することにより、 $\text{CO}$  を大気混合したときの効果を見たものである。

第 1 図を参照する。第 1 図は、圧力 5 Pa、RF パワー 300 W、RF パワー密度  $0.24 \text{ W/cm}^2$  の条件下で、 $\text{CH}_3\text{F}$  20 SCCM に  $\text{CO}$  を添加していった時の、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度を示したグラフである。縦軸に  $\text{CO}$  の添加量（流量 %）をとり、たて軸（左）にエッチング速度（ $\text{\AA}/\text{min}$ ）、たて軸（右）に選択比（及び後記する均一性）（%）をとって示す。

このグラフから明らかなように、 $\text{CO}$  流量 20 % 前後までは  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度 I は上昇するが、30 % 程度を境にして  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度が低下し、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  選択比 II が高くなる。（図中 II が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のエッチング速度である）。 $\text{CO}$  70 % では、

という再結合反応による  $\text{SiO}_2$  エッチャントが生成しにくくなる。これに対し  $\text{Si}_3\text{N}_4$  は、



$\text{Si} - \text{O} = 80 \text{ kcal/mole}$  よりも結合エネルギーが小さいため、 $\text{CF}_3^+$  以外のイオン、ラジカルで充分 <sup>エッチング</sup>etching が進行する事から  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  の選択エッチングが達成されるものと考えられる。

なお  $\text{CO}$  流量 20 % 前後まで  $\text{SiO}_2$  のエッチング速度 I が上昇するのは、このあたりでは



の  $\text{O}^*$  がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が  $\text{CO}^*$  による  $\text{F}^*$  捕獲効果よりも大きいと思われる。

第 1 図には、ウェハの均一性 IV（たて軸右に % で示す）も示す。これは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  のエッチングの均一性を変すが、 $\text{CO}$  が 70 % を超えると、この均一性 IV が劣るようになる。

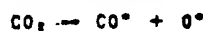
また、 $\text{CO}$  が 20 % を下回る領域、つまり第 1 図の符号 VI で示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくな

$\text{Si}_3\text{N}_4$  のエッチング速度 II が  $600 \text{ \AA}/\text{min}$ 、 $\text{SiO}_2$  のエッチング速度 I が  $85 \text{ \AA}/\text{min}$  で、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  選択比が 7 という、良好な結果が得られた。

このように、 $\text{CH}_3\text{F}$  を用い、これに  $\text{CO}$  を 30 ~ 70 % 混合した本実施例にあつては、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  選択比が高く、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不都合も生じない。

これは  $\text{CH}_3\text{F}$  に  $\text{CO}$  を通常よりも過剰に混合した結果、CF 系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地  $\text{SiO}_2$  膜との間に高選択比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 $\text{CH}_3\text{F}$  に  $\text{CO}$  をその流量比が 30 ~ 70 % となるように混合すると、プラズマ中で



の解離によって生成した  $\text{CO}^*$  が



等の反応で生成した  $\text{F}^*$  を



という形で捕獲するためプラズマ中で  $\text{F}^*$  が不足し



ている。

なお、図中 V はレジストの 1 種である OPFR 800 のエッチング速度を示す。このデータから、レジストによるチーバ形成により、選択比をとれること、即ちチーバエッチしながら選択比をとれることがわかる。これは、 $\text{O}^*$  ラジカルによるエッチングによる。

#### （発明の効果）

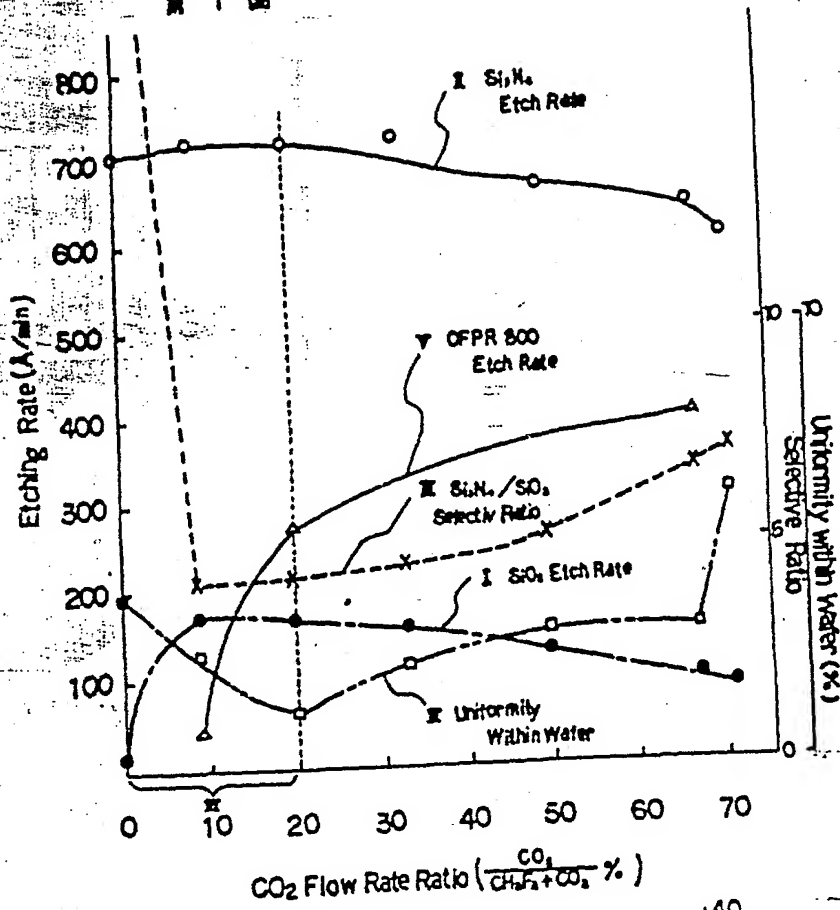
上述の如く、本発明によれば  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  などエッチングする場合でも、その選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の観点からいふ効果をも有する。

#### 4 図面の簡単な説明

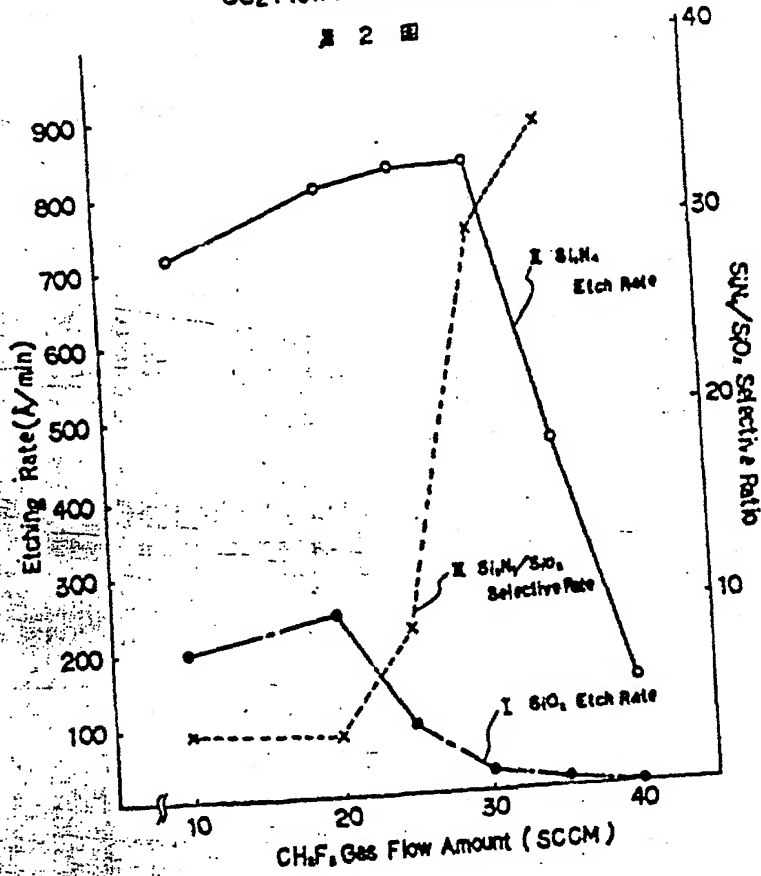
第 1 図は本発明の実施例の効果を示すためのグラフである。第 2 図は従来例を説明するためのグラフである。

I ~  $\text{SiO}_2$  エッチング速度、II ~  $\text{Si}_3\text{N}_4$  エッチング速度、III ~  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  選択比。

第 1 図



第 2 図





## 手続補正書方式

昭和60年 2月 15日

特許庁長官 志賀 孝 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第265577号

## 2. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川16丁目7番35号

氏名(名称) (218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

## 4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区有明町1丁目4番1号

三信ビル 321号

電話 (591) 4995

氏名 (337) 弁理士 高月 亨

## 5. 補正命令の日付

自 発

## 6. 補正の対象

願 書

## 7. 補正の内容

特許願の第1項(発明の名称)を「エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法」に改定する。  
 発明の名称の改定は、特許願の第2項(発明の要旨)に記述される発明の要旨(2.1項)に照して行われる。

## 明 細 書 (補 正)

## 1. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

## 2. 発明の詳細な説明

1. 炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有して成るエッチングガスであって、フッ素/炭素比の小さいガスに、 $CO_2$ を適量に混合したものである、エッチングガス。

2.  $SiO_2$ 上のシリコンナイトライドを選択的にエッチングする場合に、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するエッチングガスを用い、該エッチングガスとしてフッ素/炭素比の小さいガスに $CO_2$ を適量に混合したものをを用いることを特徴とするエッチング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエッチングガス及び該エッチングガスを使用したエッチング方法に関する。この種の技術は、例えば半導体の製造プロセスなどにおいて利用される。

## 手続補正書(簡易)

昭和60年 2月 15日

特許庁長官 志賀 孝 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年 特許願 第265577号

## 2. 発明の名称

エッチングガス及びこれを用いたエッチング方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都品川区北品川16丁目7番35号

氏名(名称) (218) ソニー株式会社

代表取締役 大賀 典雄

## 4. 代理人

住所 〒100 東京都千代田区有明町1丁目4番1号

三信ビル 321号

電話 (591) 4995

氏名 (337) 弁理士 高月 亨

## 5. 補正命令の日付

自 発

## 6. 補正の対象

明細書全文及び図面

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書のとりかき明細書全文を補正する。  
 (2) 明細書の図面のとりかき、第2図を補正する。

## (従来の技術)

従来のこの種の技術にあっては、例えば半導体の製造工程で $SiO_2$ 膜上の $Si_3N_4$ 膜等のシリコンナイトライドをドライエッチングする場合、 $CF_4$ に $O_2$ を混合したガス、あるいは $CF_4$ に $O_2$ 及び $Ar$ を混合したガスなどをエッチングガスとして用い、トンネル型のプラズマエッチャーや、平行平板型アノードカップリング方式のプラズマエッチャーや、放電室分離型のCDE等の装置により、エッチングが実用化されている。

これらの装置を用いると、 $Si_3N_4$ 膜を下の $SiO_2$ 膜とある程度の選択比(約5程度)をもってエッチングすることが可能である。しかし、エッチング装置に起因する反応メカニズム、特に $CF_4$ が解離して生ずるラジカルが各々の膜をアタックする反応メカニズムから、上記各エッチング方式はいずれも等方性エッチングであり、均一エッチングと同様、マスクの下にサイドエッチを生ずる。ところが、最近の半導体素子の微細化に伴って、 $Si_3N_4$ 膜に関しても上記のような等方性エッチ

では、要求を満たすことができなくなっている。よって、RIEによる、マスクの寸法どおりの異方性エッチングが必要不可欠となつてきている。ところが $Si_3N_4$ 膜をRIEによりエッチングする場合でも、従来は、 $SiO_2$ 膜に対するのと同じエッチングガスを使用してのエッチングしかできなかった。従つて、下地の $SiO_2$ 膜との間に選択性をもたせることは困難であつた。

例えば、 $SiO_2$ のRIEに用いる $SiO_2$ 用エッチングガスとして知られる $CHF_3$ に、 $CF_4$ を $CHF_3/CF_4=40/75SCCN$ の割合で添加して、0.05 Torr, 400W (0.20W/cm<sup>2</sup>)

条件でエッチングを行うと、エッチング速度は $Si_3N_4$ に対しては980Å/min.、 $SiO_2$ に対しては510Å/min.で、それらの差は出ない。エッチングの形状はアンダーカットの無い異方性となるが、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比はわずかに1.9である。これでは、下地 $SiO_2$ との選択性を要求されるプロセスには、製造性を考慮すると使用不可能である。例えば、薄いパッド $SiO_2$ 上の選択酸化マスク用 $Si_3N_4$ のエッチング等の場合には、使用できない。

$Si_3N_4$ と $SiO_2$ のエッチング速度の $CHF_3$ 流量依存性を調べたグラフである。第2図から明らかなように、 $CHF_3$ ガスの流量(グラフの横軸)の増加とともに、 $SiO_2$ のエッチング速度は急激に低下し、 $CHF_3$ 流量15SCCN(但しこのグラフのデータはいずれもRFパワー350W、RFパワー密度0.28W/cm<sup>2</sup>、圧力5Pa)のときに、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比は約30にも達する。このように、条件によっては $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比を高くすることができる。なお図中Ⅱは $Si_3N_4$ のエッチング速度である。エッチング装置は平行平板型RIE、下部電極被覆材は石英を使用した。

しかし $CHF_3$ は、従来 $Si_3N_4$ のエッチングに使用されていた $CF_4$ や $CHF_3$ に比べ、F/C比が小さく、かつⅡが分子中にとりこまれた形のガスであるため、プラズマ中で非常にカーボンリッチになり、C-F系重合膜を生成し易い。特に、上記した如き高選択比が得られる条件では、エッチング後の表面に重合膜がデポジットし、これが何らかの処理を施しても取り除けなかったり、またこ

ところで最近、 $Si_3N_4$ と $SiO_2$ との間に高選択比を得ることが可能なエッチングガスが発見され、上記問題を解決できるものとして注目を集めた。これはフロン32( $CF_3F_2$ )を用いたエッチングガスである(インターナショナル・エレクトリック・デバイス・ミーティング; 1983, 「VLSI・デバイス・ファブリケーション・ユージング・ア・ユニーク・ハイリーセレクトティブ・ $Si_3N_4$ ・ドライエッチング」International Electric Device Meeting, 1983, "VLSI Device Fabrication Using a Unique, Highly-Selective  $Si_3N_4$  Dry Etching" 参照)。

しかし、このエッチングガスは、実用化のためには未だ問題が残されている。厚いこのガスを選択比が高い条件で用いると、エッチング後の表面に除去しにくい重合膜が生成したり、エッチング残渣が発生したりする。従つてこのエッチングガスを実用に供するのは未だ困難である。

この問題につき更に説明すると次の通りである。第2図は、 $CF_3F_2$ をエッチングガスとした場合の、

膜の増殖が原因と思われるエッチング残渣がエッチング後の基板表面に発生したりする。かつ、エッチャーのチェンバー内への上記のような重合物の増殖も激しく、再現性のある安定したエッチングが行えないという問題がある。

このように、 $CF_3F_2$ を使用する場合、このガス単独で実用的なRIEを行うのは大変困難である。

従来より、これらのC-F系ポリマーの生成を抑える技術として、ガス中に $O_2$ または $CO_2$ 等をわずかに、つまり5%程度、多くても10%程度添加する方法が良く知られている。これは、プラズマ中において、添加されたガスにより酸素ラジカルが発生し、これがカーボンを $CO$ や $CO_2$ として除去するため、プラズマ中のF/C比が大きくなり、ポリマーのデポジションを防止し得るというものである。またこれによりエッチング速度も速くなるが、 $SiO_2$ 上の $Si_3N_4$ のエッチングに用いる場合には、ポリマーの生成を抑えた結果ポリマーによって阻止されていた下地エッチング速度も高くなり、選択比がとれなくなるという問題が生じる。



この効果が0.5ほど顕著ではないCO<sub>2</sub>を加えても、結局同じことで、根本的な解決にはならない。

#### (発明の目的)

本発明は、上記従来技術の問題点を解決すべくなされたもので、その目的はSiO<sub>2</sub>上のSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>（あるいはその他のシリコンナイトライド）などをエッチングする場合でもその選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上の問題のないエッチングガスを提供すること、及びこのようなエッチングガスの有効な使用方法を提供することにある。

#### (発明の構成及び作用)

本発明のエッチングガスは、炭素とフッ素とを構成元素として少なくとも有するガスを含有し、かつこれは、F/C 比の小さいガスに、CO<sub>2</sub>を過剰に混合して成るものである。

ここで、F/C 比の小さいガスとは、CF<sub>4</sub>やCHF<sub>3</sub>の如くF/C が4:1や3:1の如くフッ素リッチになってF/C 比が大きくなっているものに対し、例えばCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>やCH<sub>3</sub>Fの如くF/C比が2:1や1:1

オン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF<sub>4</sub>の単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

本発明におけるCO<sub>2</sub>の大量添加は、従来から知られているCO<sub>2</sub>添加とは技術的に全く異質のものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られているO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッチング物のエッチング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Si やポリ-Si のエッチングに用いられるCF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>系では、O<sub>2</sub>を5%程度添加することにより、Si表面に降りつもるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、F/C 比が大きくなるためSiやポリ-Si のエッチング速度が上昇する。一方、SiO<sub>2</sub> RIEでCHF<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub>の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎ

のようにそのF/C 比が小さいものを称する。また、CO<sub>2</sub>を過剰に混合するというのは、従来 ポリマー生成抑制のために少量のCO<sub>2</sub>を加えるのに対し、F\*をCOFとして除去することにより、F\*の再結合によるCF<sub>3</sub>\* (SiO<sub>2</sub> エッチャントとして作用する) の発生を抑制できる程度に混合することを意味する。

例えば、本発明の好ましい実施の態様においては、F/C 比の小さいガスとしてCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>を用い、これにCO<sub>2</sub>を流量比で30~70%混合して、エッチングガスを得る。（但し、流量比はこれに限らず、装置や条件によって適宜設定する）。

上記した本発明のエッチングガスは、SiO<sub>2</sub>上のシリコンナイトライドを選択的にエッチングする場合に、有効に使用できる。

即ち、F/C 比の小さいガスにCO<sub>2</sub>を過剰に混合して、F\*をCOFとして除去することによりF\*の再結合によるCF<sub>3</sub>\*の発生を抑えるようにすると、CF<sub>3</sub>\*によりエッチングされ易いSiO<sub>2</sub>のエッチング速度は低下するが、一方Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は、CF<sub>3</sub>\*以外のイ

オン、ラジカルで充分エッチングが進行するので、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>の選択比が高まり、その選択エッチングが効果的に達成されるわけである。しかも、CF<sub>4</sub>の単独使用の従来技術に比し、ポリマー堆積などの不都合は生じず、実用的なエッチングが可能となる。

本発明におけるCO<sub>2</sub>の大量添加は、従来から知られているCO<sub>2</sub>添加とは技術的に全く異質のものであり、従来技術とは全く無関係であり、勿論従来技術から想到され得るものでもない。

即ち、従来から知られているO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>の添加は、プラズマ中のカーボンの捕捉及び被エッチング物のエッチング速度の増加が目的である。例えば、シングル-Si やポリ-Si のエッチングに用いられるCF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>系では、O<sub>2</sub>を5%程度添加することにより、Si表面に降りつもるカーボンがマスクとなってSi表面が荒れるのが防止される。かつ、F/C 比が大きくなるためSiやポリ-Si のエッチング速度が上昇する。一方、SiO<sub>2</sub> RIEでCHF<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub>の系を用いるのは、前述の如くポリマーの生成を防ぎ

たいが、O<sub>2</sub>の添加ではカーボンが捕捉されすぎて下地のSiとの選択比がとれなくなってしまうので、O<sub>2</sub>ほど顕著な効果は無いCO<sub>2</sub>を少量（多くとも10%以下）添加する訳である。

このように、従来のガス系におけるCO<sub>2</sub>添加と、再結合によるSiO<sub>2</sub>エッチャントの生成を抑制する本発明でのCO<sub>2</sub>の過剰の添加とはその技術的意味を異にする。かつそればかりでなく、従来のガス系に本発明の如くCO<sub>2</sub>を大量に添加しても、F/C 比の小さいガス例えばCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>に添加した時のような効果は期待できない。というのは、F/C 比の小さいCH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>ガスはプラズマ中で再結合によってしかSiO<sub>2</sub>の主なエッチャントであるCF<sub>3</sub>\*を生成しないが、CF<sub>4</sub>やCHF<sub>3</sub>はその解離の大部分がCF<sub>3</sub>\*となるため、CO\*がフリーのF\*を捕捉して再結合によるエッチャントの生成を減少させても、大きな影響は無い。従ってこのCO<sub>2</sub>大量添加の結果があるのは、F/C 比の小さいガス（CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>F等）についてということになる。

上述通り、本発明におけるCO<sub>2</sub>混合は従来

技術とは全く意味が異なる 考え方が全く異なるものであって、また、従来技術から想到され得るものでもない。

#### (発明の実施例)

以下、本発明の一実施例について説明する。但し、以下述べる実施例は本発明を例証するものではあるが、直感的なことながらこれにより本発明は限定されない。

本実施例は、F/C 比の小さいガスとして $CH_3F$ を用い、これに $CO_2$ をその流量を変えて混合して、これらをエッチングガスとした場合の $SiO_2$ 及び $Si_3N_4$ のエッチングレートの変化を測定することにより、 $CO_2$ を大量に混合したときの効果を見たものである。

第1図を参照する。第1図は、圧力5Pa、RFパワー300W、RFパワー密度0.24W/cm<sup>2</sup>の条件下で、 $CH_3F$  10 SCCMに $CO_2$ を添加していった時の、 $Si_3N_4$ と $SiO_2$ のエッチング速度を示したグラフである。横軸に $CO_2$ の添加量(流量%)をとり、たて軸(左)にエッチング速度(A/min.)、たて軸(右)に

選択比(及び後述する均一性(N))をとって示す。

このグラフから明らかなように、 $CO_2$  流量20%前後までは $SiO_2$ のエッチング速度Iは上昇するが、30%程度を境にして $SiO_2$ のエッチング速度が低下し、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比IIが高くなる。(図中IIが $Si_3N_4$ のエッチング速度である)。 $CO_2$  70%では、 $Si_3N_4$ のエッチング速度IIが600A/min.、 $SiO_2$ のエッチング速度Iが85A/min.で、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比が7という、良好な結果が得られた。

このように、 $CH_3F$ を用い、これに $CO_2$ を30~70%混合した本実施例にあつては、 $Si_3N_4/SiO_2$ 選択比が高く、しかも、ポリマーの堆積などに伴う不都合も生じない。

これは $CH_3F$ に $CO_2$ を通常よりも過剰に混合した結果、CF系ポリマーの生成を抑えつつ、かつ下地 $SiO_2$ 膜との間に高選択比を取れるようになったためと考えられる。

即ち、 $CH_3F$ に $CO_2$ をその流量比が30~70%となるように、混合すると、プラズマ中での



の解離によって生成した $CO^*$ が



等の反応で生成した $F^*$ を



という形で捕捉するためプラズマ中で $F^*$ が不足し



という再結合反応による $SiO_2$ エッチャントが生成しにくくなる。これに対し $Si_3N_4$ は、



$Si - C = 80\text{kcal/mole}$  よりも結合エネルギーが小さいため、 $CF_3^*$ 以外のイオン、ラジカルで充分エッチングが進行する事から $Si_3N_4/SiO_2$ の選択エッチングが達成されるものと考えられる。

なお $CO_2$  流量20%前後までは $SiO_2$ のエッチング速度Iが上昇するのは、このあたりでは



の $O^*$ がプラズマ中のカーボンを除去する、従来の添加ガスとしての効果の方が $CO^*$ による $F^*$ 捕捉効果よりも大きいと思われる。

第1図には、ウェハの均一性N(たて軸右にNで示す)も示す。これに $Si_3N_4$ のエッチングの均一性を表すが、 $CO_2$ が70%を超えると、この均一性Nが劣るようになる。

また、 $CO_2$ が20%を下回る領域、つまり第1図の符号Ⅳで示す領域は、ポリマーのデポジションが生じ、この例の条件では実用に供しにくくなっている。

なお、図中Vはレジストの1種であるOPPR 800のエッチング速度を示す。このデータから、レジストにあらかじめナーバーをつけておく事により $Si_3N_4/PR$ の選択比が低い事を利用した $Si_3N_4$ ナーバーエッチが、下地となる $SiO_2$ との間に選択比をとりながら達成できることがわかる。ここでのPRのエッチング速度の上昇は、 $CO_2$ からの $O^*$ の影響である。

#### (発明の効果)

上述の如く、本発明によれば $SiO_2$ 上の $Si_3N_4$ などをエッチングする場合でも、その選択比を高くとれるとともに、しかも重合膜生成などの実用上

の肥点がないという効果を有する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の効果を説明するためのグラフである。第2図は従来例を説明するためのグラフである。

I— $\text{SiO}_2$ エッチング速度、II— $\text{Si}_3\text{N}_4$ エッチング速度、III— $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 選択比。

特許出願人 ソニー株式会社  
代理人 弁理士 高月 亨

補正図面

第2図

